

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-71898

⑨ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 30 B 29/20 6703-4G
 B 01 J 20/08 7203-4G
 35/10 7624-4G
 C 01 F 7/02 7106-4G
 C 30 B 29/62 6703-4G
 // B 01 D 53/36 7404-4D
 C 23 F 7/04 7537-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月4日

発明の数 9
 審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 冷間圧延されたアルミニウム含有ステンレス
 鋼フオイル上の酸化物ウイスキー成長の強化

⑮ 特 願 昭56-126036
 ⑯ 出 願 昭56(1981)8月13日
 優先権主張 ⑰ 1980年8月15日 ⑱ 米国(US)
 ⑲ 178453
 ⑳ 発 明 者 ロイド・アール・チャプマン
 アメリカ合衆国37849テネシー

⑪ 出 願 人 ゼネラル・モーターズ・コーポ
 レーション
 アメリカ合衆国48202ミシガン
 ・デトロイト・ウエスト・グラ
 ンド・ブルヴァード3044
 ⑫ 代 理 人 弁理士 岡部正夫 外5名

明細書の浄書(内容に変更なし)
 明 細 書

1 発明の名称

冷間圧延されたアルミニウム含有ステン
 レス鋼フオイル上の酸化物ウイスキー成長の
 強化

2 特許請求の範囲

- 1 アルミニウムを含むフェライト形ステン
 レス鋼合金表面上に酸化物ウイスキーを形
 成する方法に於て、該方法が、極めて低容
 量パーセントの酸素を含む雰囲気中にさら
 される間に加熱することにより合金表面を
 酸化してウイスキー前駆体酸化物フィルム
 を該表面上に作り、そしてその後、該表面
 を酸化雰囲気中で更に酸化してその上に酸
 化物ウイスキーを成長することからなるこ
 とを特徴とする酸化物ウイスキーを作る方
 法。
- 2 酸化物ウイスキーを、クローム、アルミ
 ニウムおよび任意的にイットリウムを含む

鉄ベース合金の裸の表面に形成する特許請
 求の範囲第1項の方法に於て、該方法が、
 酸素を15トール(19998 Pa)より
 大きくない分圧の量で含む雰囲気中にさらし
 ている間に裸の合金表面を加熱して該ウイ
 スキー前駆体酸化剤フィルムを該表面上に
 作り、そして、その後適切な酸素含有量を
 有する雰囲気中に露出する間に表面を加熱し
 て該ウイスキーを成長することよりなるこ
 とを特徴とする方法。

- 3 密に間隔をもつたアルミナウイスキーを、
 1.5乃至2.5重量パーセントのクロームと
 3乃至6重量パーセントのアルミニウムを
 含む鉄ベース合金からなる加工したフオイ
 ル上に成長する特許請求の範囲第1または
 2項の方法に於て、該方法が主として炭酸
 ガス、窒素、水素または稀有ガスの何れか
 からなり、0.75トール(9999 Pa)
 より大きくない分圧の酸素を含む雰囲気
 にさらす間に該フオイルの裸の表面を加熱し

て該ウイスキー前駆体酸化物フィルムを該表面上に作り、その後、表面を空気にさらす間に870℃と970℃との間の適当な温度で表面を加熱して該ウイスキーを該表面上に成長することを特徴とする方法。

4. 本質的に15乃至25重量パーセントのクローム、3乃至6重量パーセントのアルミニウム、0.3乃至1重量パーセントのイットリウムおよび残部が鉄よりなる合金で作られた冷間圧延されたフオイル上に密な間隔をもつた、高アスペクト比のアルミナウイスキーを成長する特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項の方法に於て、該方法が洗浄した合金表面を、主として不活性ガスからなり、0.1容量パーセントの酸素を含む雰囲気へさらす間に875℃と925℃の間の温度に加熱することにより酸化し、該酸化で該ウイスキー前駆体フィルムを形成し、そして更に酸化-フィルム化した表面を、空気にさらす間に870℃

(3)

970℃との間の温度に加熱して、実質的に該表面を被覆し、その上に引続きほどこされる被覆材の接着を改良した高アスペクト比のアルミナウイスキーをその上に成長することからなることを特徴とする方法。

6. アルミニウムを含み、比較的ミクロ構造欠陥のない平滑なメタル表面を有するフェライト型ステンレス鋼合金で作られるメタルフオイルに於て、該表面が特許請求の範囲第1項の方法で作つた密に間隔を有するアルミナウイスキーによつて被覆されていることを特徴とするメタルフオイル。
7. クローム、アルミニウム、および任意的にイットリウムを含む鉄合金製の冷間圧延されたメタルフオイルに於て、フオイルが特許請求の範囲第1項または2項の方法で作つた高アスペクト比のアルミナウイスキーで実質的に被覆された表面を有することを特徴とするフオイル。
8. 15乃至25重量パーセントのクローム、

(5)

と930℃との間の温度に加熱して酸化し、該酸化を、該表面を実質的に被覆する密に間隔をもつたウイスキーを成長するに十分な時間の間行なうことからなることを特徴とする方法。

5. 自動車排気ガス処理用触媒の担持に適したタイプのアルミナ被覆がつけられる冷間圧延されたメタルフオイルで、該フオイルが15乃至25重量パーセントのクローム、3乃至6重量パーセントのアルミニウム、任意的な0.3乃至1.0重量パーセントのイットリウム、および残部が鉄よりなるフオイルを製造する特許請求の範囲第1項または2項の方法に於て、該方法が、先づ洗浄した該フオイルの表面を、主として窒素、炭酸ガス、水素、または稀有ガスの何れからなり、酸素を0.1容量パーセントより多くない量含む雰囲気へさらす間に875℃と925℃の間の温度に加熱し、そして第2に該表面を空気にさらす間に870℃と

(4)

3乃至6重量パーセントのアルミニウム、0.3乃至1.0重量パーセントのイットリウムおよび残部が鉄からなる冷間圧延したメタル基材からなる触媒担体(10)に於て、該基材が、特許請求の範囲第1乃至5項の何れか1項による方法で作つた高アスペクト比のアルミナウイスキーで実質的に被覆されている表面を有することを特徴とする触媒担体。

9. 高アスペクト比のアルミナウイスキーによつて実質的に被覆される表面を有するフオイルの製造方法に於て、該方法が、15乃至25重量パーセントのクローム、3乃至6重量パーセントのアルミニウム、0.3乃至1.0重量パーセントのイットリウムおよび残部が鉄を含むフェライト型ステンレス鋼合金を冷間圧延してフオイルを作り、該フオイルを875℃と925℃との間の温度に約1分間加熱することにより焼鈍し、該焼鈍を、フオイルの表面を主として炭酸

(6)

ガス、酸素、水素または稀有ガスの何れかからなり約0.1容量パーセントより少ない酸素を含む雰囲気中にさらす間に行ない、そしてそれから、フویلを空気中で870℃と930℃の間の温度で、該表面上に高アスペクトアルミナウイスキーを成長することに十分な時間の間加熱することよりなることを特徴とするフویلの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化物ウイスキー(Whisker)で被覆された表面を有し、触媒含浸したアルミナ被覆材を担持したアルミニウム含有銅フویلからなる自動車用触媒コンバーターに関する。更に詳しくは、本発明は、Fe-Cr-Al または Fe-Cr-Al-Y 合金フویلの表面にアルミナ被覆材を強固に接合するための高密度なアルミナ・ウイスキーの成長に関する。

我々が出願中の日本特許出願特願昭55-167914号には、自動車排気ガス処理用

(7)

および温度サイクルを含む、の被覆の割れを減少する。温度サイクリングは、合金と被覆物との間の熱膨張の差のため特に有害である。実質的全表面上のアルミナウイスキーの高密度の原因は、ピーリング工程により生ずる金属欠陥の高密度にあるとされる。逆に、冷間圧延は比較的欠陥のない、平滑な表面を有するフویلを作る。その方法では、平らであるか、あるいは、わずかに塊状の酸化物を生ずる。ピールされたフویلの好ましいウイスキー成長処理に供するときでさえ、冷間圧延されたフویلは、たとえあるとしてもウイスキーの形成は、ほんのたまに生ずるだけである。しかし、Fe-Cr-Al または、Fe-Cr-Al-Y 合金は、ピーリングに適したピレット形状で得ることは困難であり、直ちに商業上利用される冷間圧延されたフویلからコンバーターを作るのが望ましい。

本発明による、アルミニウムを含有したフエライトステンレス鋼合金表面の酸化物ウイ

の単一体形触媒コンバーターの製造が記載されている。コンバーターは、適当に巻かれた銅フویلからなり、ガス通路を有する構造を作っている。フویلはアルミニウム(Al)、クローム(Cr)および好ましくはイットリウム(Y)を含む鉄(Fe)ベース合金からなり、通常 Fe-Cr-Al または Fe-Cr-Al-Y で表わされる。

ステンレス鋼合金、特にイットリウム含有合金製の高温耐蝕性がコンバーター用として好ましいものとしている。フویلは、メタルピーリング(Metal peeling)方法で作られ、空気中で加熱して実質上表面を被覆する高アスペクトアルミナウイスキーを成長する。それから、ウイスキー状にされた表面はガンマアルミナで被覆され、被覆物は貴金属触媒で含浸される。

アルミナウイスキーは、実質的に金属フویلへのアルミナ被覆の接合を改良する。これが、コンバーターの使用の間、機械的振動

(8)

スカーの形成方法は、非常に低容量パーセントの酸素を含む雰囲気中にさらしている間に加熱することにより合金表面を酸化して、該表面上にウイスキー前駆体酸化フィルムを作り、その後酸化雰囲気中で該表面を酸化して、その上に酸化物ウイスキーを作ることからなる。

好ましい合金は、主として鉄であり、アルミニウム、クローム、および随意的なイットリウムを含む。方法は、先づフویلを処理してウイスキー前駆体表面を作り、それから実質的に表面を被覆する密な間隔のウイスキーを成長することからなる。

本発明の方法は、Fe-Cr-Al 合金からなるピール加工されたものでない加工された、且つ密な間隔のアルミナウイスキーを特徴とする不可欠の保護酸化層を有するフویلの製造に用いることが出来、ほどこされた被覆の強固な接合が可能である。格別に有効な見地に於て、触媒を含むアルミナ被覆材は、ウイスキー被覆されたフویلにほどこされ、

(9)

フオイルは、自動車用触媒コンバータ構造体に形成される。

好ましい態様に於て、冷間圧延された Fe - Cr - Al - Y 合金フオイルの二段酸化処理は高アスペクトアルミナウイスキーからなる強固に接着性の保護酸化表面層を生成する。好ましい合金は、15乃至25重量パーセントのクローム、3乃至6重量パーセントのアルミニウム、0.3乃至1重量パーセントのイットリウム、残り鉄からなる。露出した金属表面は、0.1容量パーセント以下の酸素を含む雰囲気中にさらしながら、最初875℃乃至925℃に加熱する。非常に少ない酸素含量にもかかわらず、酸化フィルムが鈍灰色によつて示されるようにフオイル表面に作られる。その後、フオイルを酸素リッチな雰囲気、好ましくは空气中で加熱し、フオイル表面上にウイスキーを成長する。ウイスキーの成長は、約870℃乃至930℃、8時間以上で行なう。生成するウイスキーはフオイル

01

に形成された5000倍の倍率の氧化物ウイスキーを示す顕微鏡写真である。フオイルは最初炭酸ガス雰囲気内で1分間約900℃に加熱し、その後空气中で16時間約900℃で加熱した。

第2図は単一体形の自動車用触媒コンバータの巻いたフオイル構造物の透視立面図である。

第3図は、酸化温度に対する酸化時間のグラフで、Fe - Cr - Al - Y 合金フオイル上の氧化物ウイスキーの成長区域を示す。

第4図は走査電子顕微鏡を用いて写した、冷間圧延した Fe - Cr - Al - Y フオイル上に形成された酸化層の5000倍倍率で示す顕微鏡写真である。フオイルは、本発明の前処理なしに約900℃で16時間空气中で酸化した。

本発明の好ましい態様に於て、単一体形の自動車用触媒コンバータ用の巻いたフオイル構造物は、市販されている冷間圧延した

表面を実質的に被覆する。

本発明で形成される酸化層は、金属基板に強固に接着し、爾後の酸化または腐蝕、特に高温時の、から金属を保護する。更に、酸化層のウイスキー形状が、塗布するセラミック被覆の強固な接合を与える。ウイスキーは、接着を改良するだけでなく、厚手の被覆材の塗布を可能にする。これらの理由により、ウイスキー被覆されたフオイルは、触媒含まれたガンマーアルミナ被覆を有する改良された自動車用触媒コンバータの製造に望ましい。その被覆物は、排気処理の間の劣化に抵抗性を有する。更に、本発明は、直ちに使用可能な、冷間圧延されたフオイルによるコンバータの形成を可能とする。

本発明ならびに如何にそれを行うかについてこれから後に添付図面を参照して特に説明する。

第1図は走査電子顕微鏡を用いて写した冷間圧延された Fe - Cr - Al - Y フオイル上

02

Fe - Cr - Al - Y 合金フオイルで作られている。フオイルは、アラゲニイ ラドラム工業 (Allegheny Ludlum Industries) から7.6 cm巾、51マイクロメートル厚さのコイル状ストリップの形で入手する。圧延機にほどかされている軽油は、トリクロロトリフルオロエタンで超音波洗浄する。洗浄されたフオイルは、典型的な金属光沢を有するセミハード仕上げを示す。

本発明により、フオイル表面は予備処理され、ウイスキー成長を強化する。この予備処理は、好ましくは、波形作業を助けるために焼鈍と並行して行なう。圧延作業に於て、フオイルは900℃に加熱され、0.1容量パーセントより少ない酸素を含んだ器内窒素雰囲気中の加熱炉を通す。所要の低酸素含量は、加熱炉への空気の洩れによつて保持する。フオイルは加熱炉室内に1分間そして約900℃で40秒である。予備処理された表面は非常に薄い氧化物フィルムを示す鈍灰色をあらわ

03

04

す。

焼鈍されたフオイルは、ジグザグ形状に配列された組合わされた歯で移動する一対の駆動ローラーの間を通すことによつて波形にされ、フオイルにジグザグまたはヘリンボン波形を形成する。波形は高さ約0.76mmでピッチ1.78mmである。ジグザグ形の部分は、フオイル縁の垂線から約10°に配向され、約1.25cm長さである。波形成形の間、ほとんどオイルベース潤滑剤は、予備処理したフィルムに影響を与えることなく、例えばトリクロロトリフルオロエタンでふくことにより、適切に清浄にされる。波形成形の後のフオイルの長さは約1.8メートルであつた。引続く作業の間、フオイルは、特に加熱炉加熱の間、にはゆるくコイルに巻かれ、メタルとメタルの接触をさけるか、あるいは特に被覆作業の間には、コイルをほどこき再コイルしてフオイル表面への接近を与えるかする。好ましくは、コイルングは、これから後に記載するように、

05

あるいは、通常の平らなアルミナ被覆の約4倍の面積を有することを示している。ウイスキーのそのほかの性質は、走査電子顕微鏡用サンプルの製造に通常用いられるタイプの蒸着金被覆に関連する。ウイスキー被覆した表面が金被覆されると、金属性のあるいは、通常の平滑な酸化物表面によつて示される典型的金色とは著しく対照的な、ベルベット状黒色があらわれる。例えばマスキングテープのような接着テープを表面につけると、テープは強固にウイスキー被覆された表面にくっつき、取りはずすとき典型的にむしり取られる。対照的に、通常の平らな酸化されたフオイルからはテープはそのまゝはがされる。同様に、ウイスキー被覆された表面のフェルトペンによるマークは、外側に分散してしみを作る傾向があるが、対照的に通常の平らな酸化物上にはハッキリしたマークを残す。

ウイスキー化された表面は、5.0重量部のコロイダルアルファアルミナ1水和物 $Al_2O_3 \cdot$

フオイルを所要の触媒コンバーター構造物の実質的な形にフオイルを折畳み巻取ることにより行なう。

フオイルは循環する空気雰囲気内で、930°Cで8時間加熱し、密に間隔をとつたアルミナウイスキーからなる保護酸化物層を成長する。ウイスキーは、予備処理雰囲気および成長条件が、ウイスキーの状態を変化させるとはいえ、走査電子顕微鏡でそのまゝ目視可能であり、実質上第1図に近い形を示す。ウイスキーは、好ましくは3マイクロメートルの高さのオーダーで高アスペクト比を有する。即ち高さの巾に対する比は、まさしく1より大きい。X線分析および二次イオン質量分光学による分析は、ウイスキーが本質的にアルファアルミナ結晶であることを立証している。イツトリウム、クロムおよび鉄は、まさに1%より少ない痕跡量しか存在しない。BET表面積分析は、ウイスキー被覆された表面が幾何学上の面積の約1.2倍の面積を有するか、

06

H_2O を9.5部の脱イオン水と混合し、濃硝酸 HNO_3 を加えてpHを約2.0以下にして作つたアルミナゲルをスプレーすることによつて活性化する。まだ湿つている間に、活性化された表面を、似ているが、より低粘度の、9.7重量部中の3.0重量部のコロイダルアルファアルミナ1水和物よりなり、硝酸安定化したpH2.0より低いゲル中に分散したガンマアルミナ粉でスプレー被覆する。ガンマアルミナ粉は、好ましくはグラム当たり約1cc孔より大きい多孔性と、グラム当たり約100平方メートルより大きい表面積を有する。約70%の粒子が200メツシユより小さく、且つ325メツシユより大きく、且つ残りが325メツシユより小さく篩分される。好ましい被覆材料は、2.7重量部のガンマアルミナ粒子を約100重量部のゲルに混合し、乾燥後の被覆材が約90重量部のガンマアルミナとなるように作られる。コロイダルアルミナがゲル中でそのアルファ特性を失つている

07

08

とはいえ、ガンマアルミナは、所要の高表面積を有する別個の粒子として存在し続ける。第1の被覆は空気乾燥され、2乃至5層の追加の粒子を含んだ材料の被覆はスプレー施用され、空気乾燥されて40乃至50ミクロメートルの間の厚さの全被覆を作る。被覆物は空气中で550℃で4時間焼成され、その間有毒な NO_x ガスは排出される。生成被覆物は強固に接着し、貴金属触媒による浸漬に好適である。

ガンマアルミナ被覆は先づガンマアルミナを安定化するバリウムを含む塩基性金属類と貴金属分散および酸素貯蔵を強化するセリウムの組合せで含浸する。0.03 g/ml の硝酸バリウムおよび0.05 g/ml の硝酸セリウムを含む水溶液をスポンジにつけフォイルの両面を均等にアルミナ被覆物が約1 ml/g の割合でふく。フォイルを550℃で4時間焼成する。生成する被覆物には、酸化物の形で約2重量パーセントのバリウムを酸化物の形で

09

する。パラジウム-ロジウム溶液を残りの半分に塗布する。このように、フォイルの各面は、パラジウム-ロジウムを担持した最初の半分とパラジウム-ロジウムを担持した第2の半分とからなる。各半分は横軸に沿って境界を有する。2つの被覆物を乾燥し、4容量パーセントの水素と96容量パーセントの窒素からなる雰囲気中で550℃で4時間焼成する。焼成は、アミン錯塩を分解し、貴金属を元素に還元し触媒的に活性な状態とする。

触媒を含浸したフォイルを折畳み、第2図における好ましい触媒コンバータ構造物10に巻く。フォイルを横軸12に沿って実質上長手方向に半分となるように折畳む。横軸のところでフォイルは異なる触媒組成物を担持した半分ずつに分けられる。ジグザグ波形14の斜め方向のために、波形は折畳んだ際入れ子に出来ないが、交叉して通路16を形成する。折畳まれたフォイルは、それから横軸12、即ち折畳みの中間部のまわりに巻き

約2重量パーセントのセリウムが含まれる。

ガンマアルミナ被覆物をそれから2つの貴金属組成物で含浸する。第1の組成物は約1.4グラムのテトラアミンプラチナ(Ⅱ)クロライドと約0.11グラムのペンタアミノロジウム(Ⅲ)クロライドを125 mlの水に容量的に溶解して作る。アミン錯体は、0.8グラム(0.025トロイオンス)の白金と0.04グラム(0.00125トロイオンス)のロジウムに相当する重量である。第2の溶液は約0.76グラムのテトラアミンパラジウム(Ⅱ)クロライドと約0.11グラムのペンタアミノロジウム(Ⅲ)クロライドを125 mlの水に容量的に溶解して作る。これは0.3グラム(0.01トロイオンス)のパラジウムと0.04グラム(0.00125トロイオンス)のロジウムに相当する。この2つの溶液はフォイル表面にスポンジアプリケーターを使つて塗布する。プラチナ-ロジウム溶液をフォイルの両面の長手方向の1/2のところまで均一に塗布

20

一般に同筒構造10にする。巻いている間、折畳みの間のように、ジグザグ波形14は入れ子となることが出来ずそのかわり交叉して追加の通路16を形成する。第2図から明らかなように、通路16は折畳みまたは巻き作業の間に形成されるかどうかにかゝりなく同じであり、構造体10を貫通して軸方向のガスを与える。フォイルの各面が半分にパラジウム-ロジウム触媒を、他の半分にプラチナ-ロジウム触媒を担持しているので、通路16は異なる触媒組成物が担持するフォイル表面が対向して作られる。構造体10は自動車用排気ガス系に組入れられ、そこを流れる排気ガスの処理に用いられる。

本発明のウイスキーは、触媒-含浸したアルミナ被覆材の冷間圧延されたフォイルへの接着を改良し、それによりコンバーター使用間の劣化を減少する。ウイスキーによつて与えられる良好な基礎のため、被覆される被覆材は、平滑な酸化物にほどされる通常の被

覆材の好ましくは4乃至5倍の厚さである。より厚い被覆材はより好適な触媒位置を与え同様に触媒遂行上いくつかの触媒成分の有害的な影響を減少する。ウイスキー構造学に加えて、酸化物層は、メタル基板をその後の酸化あるいは排気処理にともなう高温下の腐蝕から保護する。

冷間圧延されたFe-Cr-Alタイプの合金フویل上の密なウイスキーの成長は、フویلの最初の酸化に根本的に関係がある。入手したまゝの市販のフویلは、実質上酸化物のない光沢のあるメタル表面を特徴とする。空気中の裸のメタル表面の加熱は表面を酸化し、たかだか、部分的ウイスキーを作るだけである。更に詳しくは、もしメタルが約1.5 トール(199.98 Pa)の分圧に相当する0.2 容量パーセントより大きい酸素含量の雰囲気に出している間にメタルが最初に酸化されると、ウイスキー前駆体酸化物フィルムが形成されないことがこれまでにわかつて

23

十分なウイスキー前駆体酸化物を生ずることがこれまでにわかっている。試験結果は一定でないが光輝焼鈍に用いられ、-60℃の露点を有するタイプの水素雰囲気も好適であることがこれまでにわかっている。また有効なウイスキー前駆体酸化物は、約1.5 トール(199.98 Pa)以下の酸素圧を含む真空室内で作り得ることは確かである。

より好ましい態様に於て、フویلは圧延ライン上で900℃に1分間加熱された。一般に温度は表面の酸化に有効であるにちがいない。約875℃と925℃との間の温度が望ましい。フویلは少なくとも毎分10℃の速さで、且つ好ましくはより速い速さで、フویلが約20秒後に900℃に達する場合の実施態様に於けるように加熱される。より好ましい高温では、裸のメタル表面の酸化は、急速に起り、数秒で一般に有効である。予備処理が圧延焼鈍工程と共に便宜上行われるけれども、これらの処理を組合せる必要はない。

24

いる。雰囲気は、好ましくは0.1 容量パーセント(0.75 トール(99.99 Pa))以下の酸素を含む。低酸素含量であるにもかかわらず、酸化物層はメタル表面上に形成され、鈍色、ぼやけによつて典型的に証明される。雰囲気中の残分は、不活性で且つ、窒素、水素、炭酸ガス、アルゴンまたはその他の稀有ガスの何れかからなつていてもよい。反応器内の不純物あるいは加熱炉への空気もれば、典型的に所要の酸素水準の維持のために十分である。フویل上に化学吸着された酸素は同様に主要な供給源となり得る。酸素が炉内温度で水の分解によつて作られ、そのため炉への水の侵入もまた酸素水準の制御に配慮しなければならないことを注意しなければならない。炭酸ガスもまた、高温で分解して極めて少量の酸素を生ずる。炭酸ガス雰囲気は、約900℃で約0.0003パーセント分子量の酸素を含むと概算されるにもかかわらず、乾燥状態の反応器内の炭酸ガスから生ずる雰囲気が、

24

一例をあげれば、冷間圧延されるフویلは、明らかに表面酸化には不十分な条件下で光輝水素焼鈍されていた。フویلは引き続き低酸素雰囲気内で予備処理され、その後所望の密なウイスキーを成長していた。

ウイスキー前駆体酸化物の形成後の低酸素雰囲気内の連続処理では、少なくとも実用的時間内にはウイスキーは成長しない。このように、最初の酸化の後フویلを酸素リッチな雰囲気、好ましくは空気中で加熱し、ウイスキーを成長する。成長時間と温度は、合金組成を含む数種のパラクターに依存する。イツトリウム含有合金に対するウイスキーの成長に適当な酸化条件を、第3図にグラフ的に示す。約950℃より高い温度、第3図のA区域で酸化したときは、合金にウイスキーの成長が観察されない。より高温では、イツトリウムイオンが移動して、それによりアルミニウムイオンの表面への移動がまたげられ、ウイスキーを作ると理論づけられている。その結

果生ずる酸化物は平らであるか、あるいはわずかに塊状である。950℃以下の酸化温度では、満足すべきウイスキーが、適当な時間の後、区域Bに示されるように得られる。必要の時間は、温度と所要のウイスキーサイズに依存する。ウイスキーは930℃で約0.5時間後あるいは890℃で約8時間後形成される。より長い時間では、一般により大きなウイスキーを生ずる。より好ましい高アスペクトウイスキーは、約870℃と930℃との間で約8時間以上の間フオイルを酸化することによって、一般に区域Cによって示されるように生長する。区域C内の条件によつて作られたウイスキーは、一般により大きく、且つ区域B内の他のウイスキーに比較して高アスペクト比を有する。区域Dに示される条件は被覆物の不十分な結合を与える実質的に、より平らな酸化物を作る。

最適のウイスキー成長条件は、イットリウムを含まないFe-Cr-Al合金に対し変化する。

27

オイル上に成長した。裸のメタル表面を最初に乾燥した炭酸ガス雰囲気内で1分間加熱した。その後、フオイルを空気中で約900℃で16時間加熱した。第1図に示されるように、表面は実質的にウイスキーで被覆された。対照的に、冷間圧延されたフオイルのサンプルを、低酸素前処理せず、空気中で900℃16時間加熱した。生成した酸化された表面を第4図に示すが、わずかに部分的に散在するウイスキー状の構造を有し、接合不十分なアルミナ被覆である主として塊状である。

本発明の二段ウイスキー成長方法は冷間圧延されたフオイル上のウイスキーの成長に特に有利である。この方法は同時に、フオイルでない表面を含むその他のタイプのFe-Cr-Al合金上のウイスキーの成長にも適している。更に、この方法は、ピールされたフオイル上のウイスキーの成長の強化あるいは密なウイスキーの確保のためにも行ない得る。

本発明は、セラミック被覆材に改良された

例えば、イットリウムを含まない合金は、約22.5重量パーセントのクローム、約5.5重量パーセントのアルミニウムおよび残部の鉄からなる。より好ましい高アスペクトウイスキーは約870℃乃至970℃で空気中の加熱で作られる。約4時間以上が950℃では必要であり、約24時間までの長時間が870℃に近いより低温で必要とされる。一般に、適当なウイスキーは、約990℃と850℃の間の温度、またはより低温で0.5時間以上合金を加熱した後に作られる。より高成長温度がイットリウムがないときにわかっている。とはいえ、1000℃以上の温度ではウイスキーの成長が観測されていない。密なウイスキー成長が、イットリウムの代りにセリウムを含んだFe-Cr-Al合金製フオイルでわかっている。

別法態様に於て、第1図に示されるより好ましい高アスペクトアルミナウイスキーが、洗浄され冷間圧延されたFe-Cr-Al-Yフ

28

接着で接合するためのFe-Cr-Al合金表面を製造する方法を与えるものであり、その方法は、最初メタル表面を不十分な酸素雰囲気中で加熱し、その後、酸素リッチな雰囲気中で加熱し高アスペクトアルミナウイスキーを成長することよりなる。ウイスキーは実質的に表面を被覆し、ひきつづきどこされる被覆材と強固に接合する。

そのようなフオイルを作るための本発明の方法の使用は、人に自動車排気ガス処理用で、冷間圧延されたFe-Cr-AlまたはFe-Cr-Al-Y合金フオイルで作られた改良された単一体タイプの触媒コンバーターを与えることが可能である。フオイルは高アスペクト、密に間隔をもつたアルミナウイスキーで実質的に被覆された酸化された表面よりなる。アルミナ材料は表面にほどかれ、有効な触媒で含浸される。ウイスキーは被覆材を固定し、排気処理の間劣化を減少する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は走査電子顕微鏡による冷間圧延されたFe-Cr-Al-Yフویل上に作られた酸化物ウイスキーの5000倍の顕微鏡写真である。

第2図は一体物形の自動車用触媒コンバーターの透視図である。

第3図は酸化温度と酸化時間との関係をFe-Cr-Al-Y合金フویل上の酸化物ウイスキーについて示したグラフである。

第4図は走査電子顕微鏡による冷間圧延されたFe-Cr-Al-Yフویل上に作られた酸化物層の5000倍の顕微鏡写真である。

Fig.1

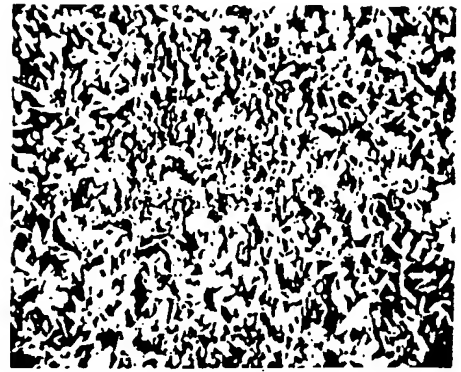
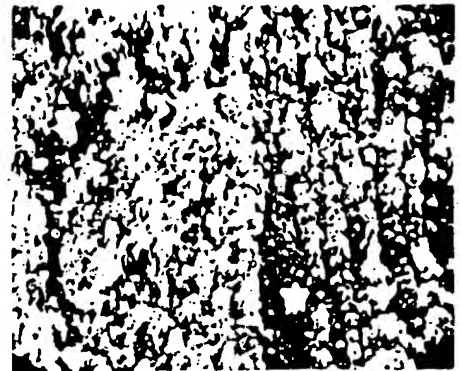


Fig.4



(3)

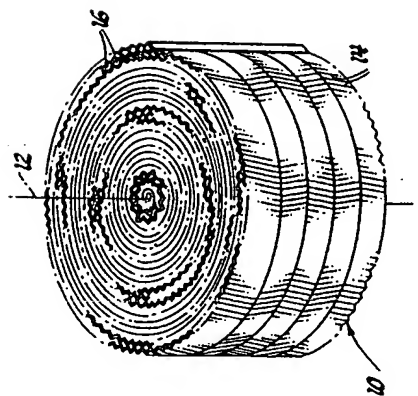


Fig.2

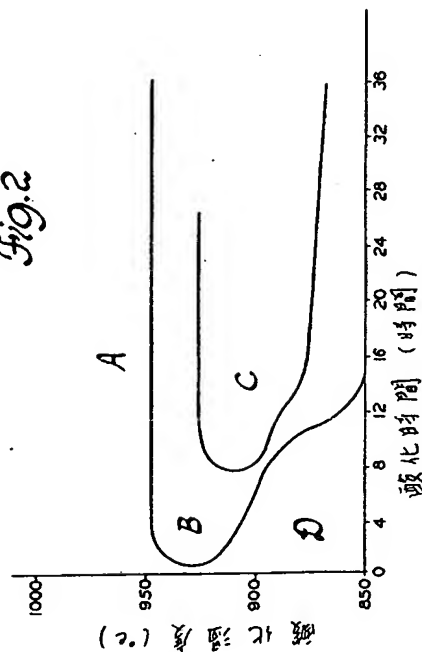


Fig.3

手 続 補 正 書

昭和 56 年 10 月 1 日

特 許 庁 長 官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示 昭和 56 年 特 許 願 第 126036 号

2. 発明の名称 ^{レインフエツ} ^{ガソユク}
冷間圧延されたアルミニウム含有ステンレス
^{コウ} ^{ハヤク チンキツ} ^{セイチヨウ キロウ}
鋼フオイル上の酸化物ウイスキー 成長の強化

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 48202 ミシガン デトロイト
ウエスト グランド ブールヴァード 3044

氏 名
(名称) ゼネラル モーターズ コーポレーション

4. 代 理 人

(〒100) 住所 東京都千代田区丸の内3の2の3・富士ビル209号室

氏名 弁理士 岡 部 正 夫
(6444)

電話 (213) 1561 (代)



5. 補正の対象 「明 細 書」

6. 補正の内容 別紙のとおり

明細書の浄書内容に変更なし



(1)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.